

Influência da granulometria do resíduo de celulose nas propriedades do material cerâmico

Influence of the particle size of cellulose waste in ceramic material properties

Décio Collatto

Engenheiro Civil, PPGEM, UFRGS, Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705B
Porto Alegre, RS, Brasil CEP 90035-190
d.collatto@cpovo.net

Carlos Pérez Bergmann

Doutor em Engenharia, PPGEM, UFRGS, Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705B
Porto Alegre, RS, Brasil CEP 90035-190
bergmann@ufrgs.br

Marcus Vinícius Veleda Ramires

Doutor em Engenharia, Curso de Engenharia Civil, UNISINOS, Av. Unisinos, 950
São Leopoldo, RS, Brasil CEP 93022-000
marcus@unisinos.br

Resumo

Este trabalho avalia o efeito da adição do resíduo de celulose proveniente das indústrias de fabricação do papel, quando incorporados a argilas para processamento cerâmico tradicional. Foram utilizadas argilas da região de Sapucaia do Sul – RS, bem como o resíduo proveniente de uma empresa de São Leopoldo – RS. Após a caracterização das matérias-primas, foram formuladas massas cerâmicas com adições em peso de 5, 10, 20 e 40% de resíduo, e, como padrão de comparação, utilizou-se uma formulação apenas com argilas. As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem, para avaliação quanto ao beneficiamento ou não do grão do resíduo. Foram submetidas à queima em forno elétrico nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C e caracterizados segundo suas propriedades físicas e mecânicas. Os resultados mostraram que o efeito da incorporação do resíduo com $\varnothing > 0,6$ mm sobre a porosidade aparente, densidade, absorção de água e resistência mecânica do produto cerâmico não é significativo em relação ao $\varnothing > 4,8$ mm. Concluiu-se que se torna desnecessário o dispendioso processo de beneficiamento do grão do resíduo para uso na produção de cerâmica vermelha.

Palavras-chave: cerâmica, cerâmica vermelha, resíduo de celulose.

Abstract

This work evaluates the effect of using a cellulose waste as raw material for ceramic production when incorporated to two Southern Brazil clays used for the production of building materials. The waste in this case is sludge from the paper production in an industrial plant. The ceramic masses were prepared using 0, 5, 10, 20 and 40%wt of waste. The ceramic mixes were pressed, dried (at 110°C) and burned in laboratory electric oven at 850, 900, 950 and 1000°C. The ceramic bodies were characterized according to their physical and mechanical properties. The results showed that the effect of the incorporation of cellulose waste with $\varnothing > 0.6$ mm in their properties is not significant in relation to $\varnothing > 4.8$ mm, then it was concluded that it is unnecessary and expensive process for use in the production of ceramic red.

Key words: ceramic, red ceramic, cellulose waste.

1. Introdução

Os resíduos industriais vêm se tornando um dos mais sérios problemas que a sociedade enfrenta. Sua disposição de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente e a contaminação dos mananciais de água e do solo.

A elaboração de um modelo auto-sustentável, na questão ambiental, desponta como objetivo principal dentro de uma sociedade consciente.

O reaproveitamento desses resíduos industriais na cadeia produtiva surge com uma alternativa para minimizar tais danos. Este reaproveitamento não é novo e tem dado certo em vários países do mundo.

Dentro deste conceito, tem-se a indústria cerâmica como uma das que mais se destaca na reciclagem de resíduos industriais, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos.

Menezes *et al.* (2002), cita os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalurgia, energética, etc., como rejeitos que podem ser usados na indústria cerâmica.

Diante destas considerações, busca-se neste trabalho uma opção para a utilização do resíduo da indústria do papel, como matéria-prima para adição em massas cerâmicas para fabricação de blocos cerâmicos.

O resíduo é um lodo secundário, classificado como não perigoso, sendo enquadrado como Classe II A – não inerte de acordo com a NBR 10004, Anexo H (ABNT, 2004) gerado no processo de tratamento de água residual contendo alto índice de matéria orgânica e alto teor de umidade inicial, determinado por Campregher (2005) e Lébeis (2003).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma alternativa tecnológica para utilização do lodo secundário da indústria de papel na produção de cerâmica vermelha. Os resultados deste trabalho corroboram para a minimização dos custos de disposição final de resíduos da indústria do papel, redução de impactos ambientais e para valorização do lodo secundário como um subproduto com valor agregado.

2. Materiais e Métodos

Para a realização deste estudo foram empregadas as seguintes matérias-primas:

- Mistura de argilas utilizadas na indústria da cerâmica vermelha;
- Resíduo de celulose proveniente de uma indústria de papel.

As matérias-primas utilizadas foram submetidas à secagem em estufa a temperatura de 110°C por 48 horas. Após a secagem, as argilas foram desagregadas em grau de porcelana e classificadas granulometricamente para 250 µm. "O" resíduo de celulose, após a secagem, foi moído em moinho de facas e classificado granulometricamente em duas faixas, menor de 4,8 mm e menor de 0,6 mm. Os resíduos nas faixas granulométricas selecionadas foram usados para avaliar a diferença das características em função da distribuição granulométrica do resíduo.

A argila e o resíduo de celulose "in natura" foram caracterizados quanto à composição química através de fluorescência de raios-x, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais óxidos constituintes das matérias-primas empregadas.

% em peso	Argilas		Resíduo de Celulose
	1	2	
SiO ₂	66,41	70,60	9,03
Al ₂ O ₃	16,65	13,42	7,59
Fe ₂ O ₃	7,82	5,25	-
MnO	0,04	0,06	-
MgO	0,84	1,68	0,67
CaO	0,18	0,38	27,54
Na ₂ O	0,11	0,28	-
K ₂ O	1,05	4,28	0,12
TiO ₂	1,02	0,55	0,24
P ₂ O ₅	0,03	0,06	0,13
SO ₃	-	-	1,29
SrO	-	-	0,12
ZnO	-	-	0,10
Cl	-	-	0,09
Perda ao Fogo	5,87	3,43	53,09

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que os principais constituintes das argilas são a SiO₂, com percentuais variando de 66,41% a 70,60% e Al₂O₃ com variações de 13,42% a 16,65%. Segundo Barba *et al.* (2002), estas quantidades estão relacionadas à proporção do mineral argiloso (argilomineral) presente nas duas argilas.

No caso do resíduo, percebe-se que o principal constituinte é o CaO com percentual de 27,54%. Isto é devido ao processo de colagem¹ utilizado atualmente na produção de papel, onde as empresas substituíram o caulim como carga mineral pelo carbonato de cálcio, pois é um material de custo mais baixo, que aumenta a compactidade e a brancura do papel (Collatto, 2008).

Em relação à perda ao fogo, nas argilas esta se deve, provavelmente, à decomposição de minerais argilosos, assim como a combustão da matéria orgânica. Já no resíduo, o alto percentual de perda ao fogo deve-se ao fato de que este material é composto principalmente por materiais fibrosos orgânicos.

De posse das matérias-primas preparadas, procederam-se às etapas de formulação, secagem, queima e caracterização dos corpos cerâmicos.

As formulações testadas neste estudo são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Formulações estudadas (% em peso).

Identificação	Argila 1	Argila 2	Resíduo de Celulose	Método de conformação
AAP	50	50	-	P
AAPC5	47,5	47,5	5	P
AAPC10	45	45	10	P
AAPC20	40	40	20	P
AAPC40	30	30	40	P

A formulação AAP é a referência, ou seja, sem a adição de resíduo e foram estipuladas em 50% de cada argila a partir da sugestão da olaria fornecedora da matéria-prima. A letra P identifica o processo de conformação por prensagem e o C identifica a inclusão do resíduo de celulose com um respectivo numeral após a letra identificando o percentual de adição (5, 10, 20 e 40 %).

As formulações de massas cerâmicas foram conformadas em uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, moldando corpos-de-prova com área de base de 60 X 20 mm² e espessura média de 7 mm, utilizando uma pressão de 20 MPa, usualmente usado em diversos trabalhos anteriores (Vicenzi, 1999; Pureza, 2004) e sugerido por Santos (1989).

Na seqüência da prensagem os corpos-de-prova foram secos ao ar por 48 horas e após em estufa a 110 °C por 24 horas, a fim de eliminar a umidade. A sinterização foi realizada em forno elétrico, nas temperaturas de 850, 900, 950 e 1000°C a uma taxa de aquecimento de 150°C/h com um patamar de queima de 4 horas.

No final das sinterizações os corpos-de-prova foram avaliados quanto a sua tensão de ruptura à flexão, absorção de água, retração linear, porosidade aparente, densidade aparente e perda ao fogo.

3. Resultados e Discussão

Os resultados da influência do beneficiamento do lodo secundário, para as faixas granulométricas selecionadas, nas propriedades mecânicas e físicas dos corpos de prova, foram investigadas e os resultados são apresentados a seguir.

Os efeitos das variáveis estudadas foram verificados através da análise de variância, com um nível de confiança de 95%.

A Figura 1 ilustra o efeito da granulometria na porosidade aparente (P_{ap}).

¹ Processo de Colagem: adição de produtos químicos específicos à suspensão fibrosa com o objetivo de controlar a penetração de líquidos na folha.

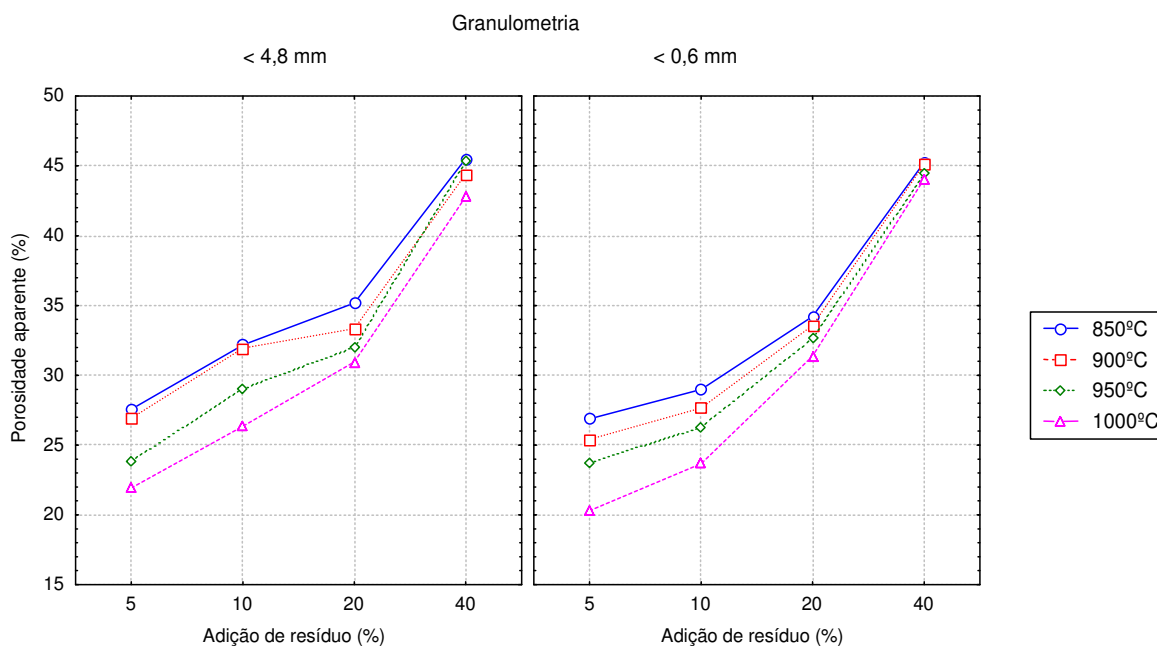


Figura 1: Efeito da granulometria na porosidade aparente.

A Figura 1 permite avaliar o efeito da granulometria do resíduo sobre a porosidade aparente (P_{ap}) dos corpos de prova. Para as faixas granulométricas selecionadas, a porosidade aparente é maior para a faixa granulométrica < 4,8 mm em relação a faixa de < 0,6 mm, em média de 3%.

Neste caso observa-se que o tamanho do grão do resíduo pouco influenciou no resultado, pois eles foram adicionados na mesma proporção, sendo que a única diferença entre os dois possivelmente estará na dimensão interna dos poros.

Esta diferença de tamanho de poros possivelmente ocorrerá, pois a granulometria < 4,8 mm tende a criar um afastamento maior entre os grãos de argila, enquanto que na granulometria < 0,6 mm, esta distância entre os grãos tende a ser menor.

Pode-se verificar também que as diferentes adições de resíduo de celulose na mistura evidenciou uma significância muito maior em relação a granulometria, onde observa-se que a P_{ap} média tende a se tornar maior conforme se aumenta a adição de resíduo. Isto era esperado, visto que, o resíduo de celulose é basicamente um material orgânico fibroso que ao ser submetido a queima tende a volatilizar ocorrendo assim o aparecimento dos poros e o aumento da quantidade deles à medida que se aumenta a adição do mesmo.

Neste caso ao aumentar a porcentagem de 5% para 10%, obteve-se um acréscimo de poros na ordem de 13%, ao aumentar de 10% para 20%, surgiu um acréscimo de 14% e de 20% para 40% um acréscimo de 26%.

E quanto as diferentes temperaturas de queima, esta também se mostrou significativa, contudo, uma significância pequena comparada adição de resíduo, mas maior do que a da granulometria, pois conforme se aumenta a temperatura de queima, o material tende a ficar mais compacto, diminuindo assim

sua porosidade. Neste caso, quando se aumentou a temperatura de 850°C para 900°C, houve um decréscimo da P_{ap} de 3%, da temperatura de 900°C para 950°C, de 4% e de 950°C para 1000°C de 6%.

A Figura 2 ilustra o efeito da granulometria na absorção de água (AA).

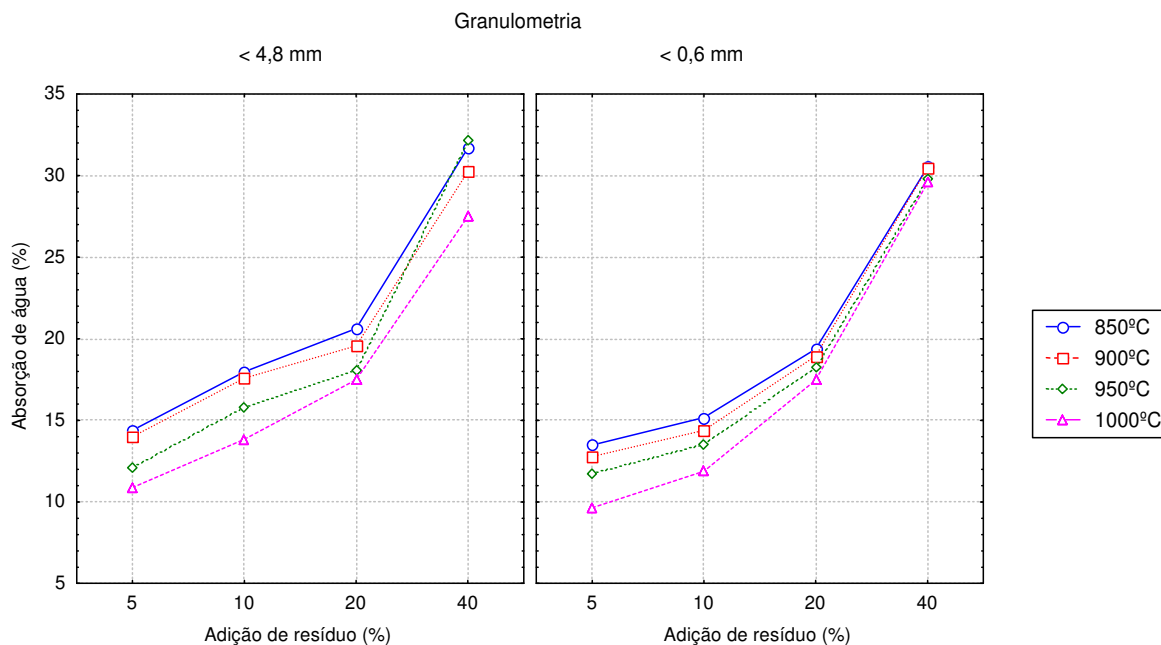


Figura 2: Efeito da granulometria na absorção de água.

Como ocorreu na P_{ap} , na absorção a granulometria também se mostrou com uma significância fraca e isto se deve ao fato que a porosidade aparente e a absorção de água estarem intimamente ligadas, ou seja, uma é conseqüência da outra. Isto só tem a confirmar os dados comentados anteriormente. A diferença entre as duas granulometrias foi em média de 6%.

Quanto ao efeito da adição de resíduo de celulose na mistura, também se evidenciou uma significância maior que o da granulometria, como ocorreu na P_{ap} , onde a AA tende a aumentar conforme se aumenta a adição de resíduo. Neste caso, de 5% para 10% de celulose houve um acréscimo de 18% na AA, de 10% para 20% houve um acréscimo de 20% na AA e de 20% para 40% de celulose houve um acréscimo de 38% na AA.

No caso do efeito da temperatura de queima na AA, como na P_{ap} , também se mostrou significativo, mas numa posição intermediária, ou seja, mais significativo que a granulometria e menos significativo que a adição de resíduo.

Pode-se verificar que a AA tende a diminuir com o aumento da temperatura de queima, isto devido à densificação que ocorre no material. Neste caso, ocorreu um decréscimo na AA da temperatura de 850°C para 900°C de 3%, de 900°C para 950°C de 4% e de 950°C para 1000°C de 9%.

A Figura 3, demonstra o efeito da granulometria na densidade aparente (D_{ap}).

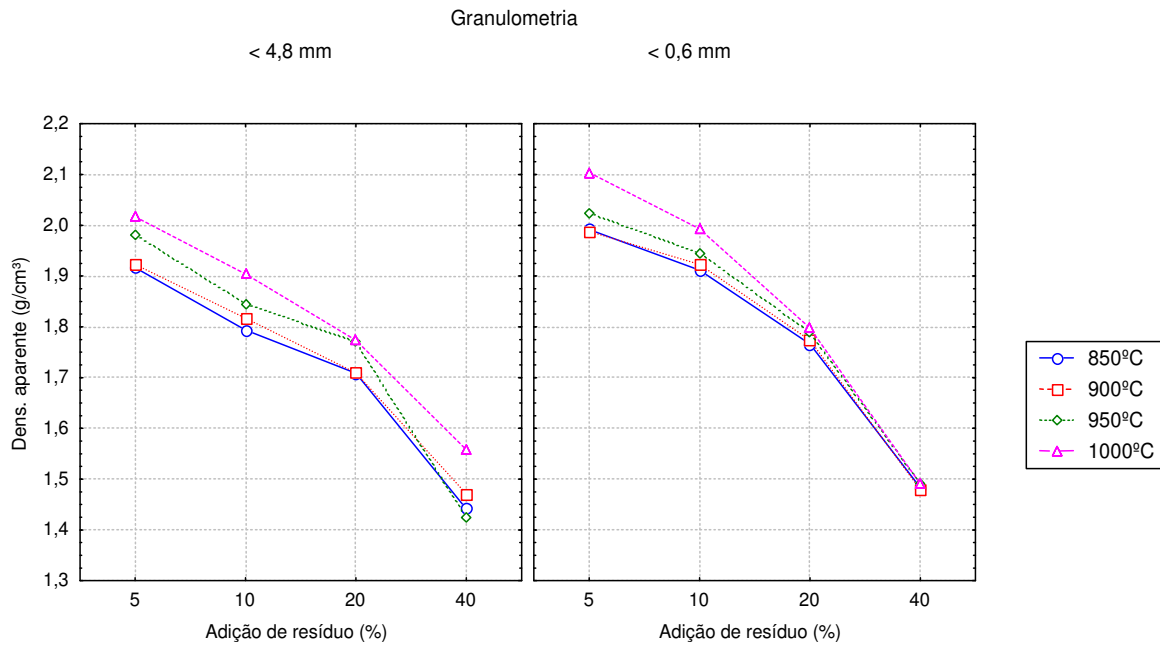


Figura 3: Efeito da granulometria na densidade aparente.

Novamente, observa-se que a significância é fraca, sendo que a diferença entre as granulometrias é de 3%. Este índice físico também está diretamente ligado a P_{ap} e a AA .

Quanto à adição de resíduo de celulose, este se mostrou bastante significativo, pois houve um decréscimo na D_{ap} , à medida que se aumentou a adição de resíduo. Na adição de 5% de resíduo para 10% houve um decréscimo de 5% na D_{ap} , de 10% para 20% houve um decréscimo de 7% e de 20% para 40% de 16%.

Já na temperatura de queima, a significância se mostrou fraca, como no caso da granulometria, chegando a 0,5% de acréscimo na D_{ap} da temperatura de queima de 850°C para 900°C, de 1% da temperatura de 900°C para 950°C e de 3% da temperatura de 950°C para 1000°C.

Na Figura 4, verifica-se o efeito da granulometria na resistência mecânica (RM).

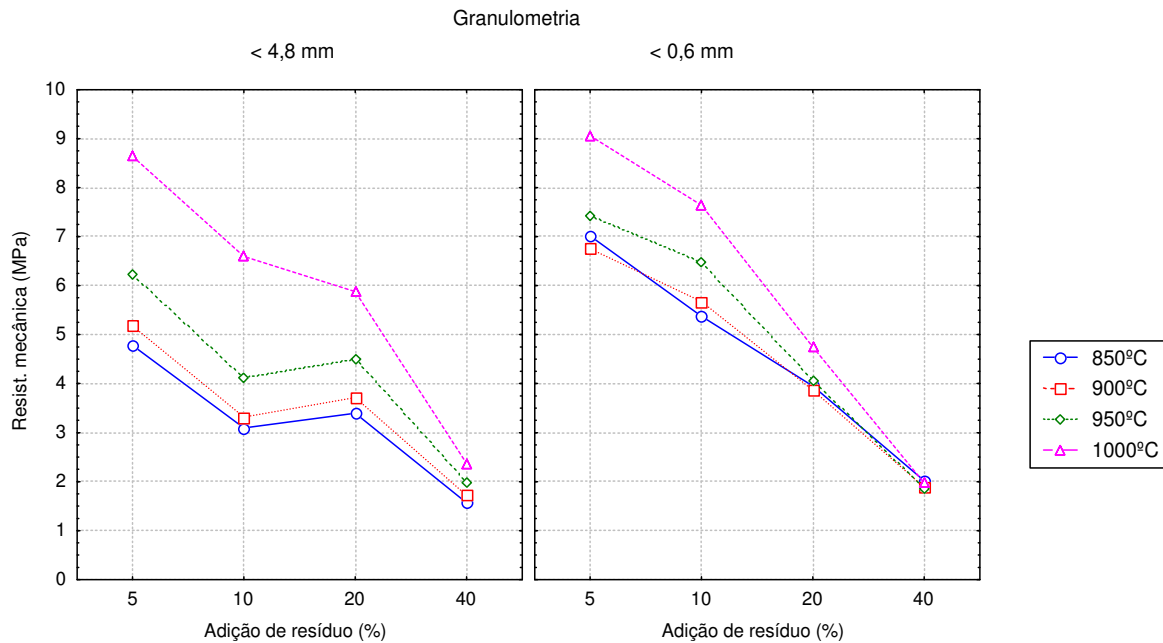


Figura 4: Efeito da granulometria na resistência mecânica.

Nesta variável, pode-se verificar que a significância da granulometria neste caso não pode ser considerada fraca como nas variáveis anteriores (P_{apr} , AA , D_{ap}), pois houve um acréscimo significativo de 16% na RM .

No caso da adição de resíduo, como se pode observar, este efeito possui uma significância maior que a anterior, onde ocorreu um decréscimo de 23% na RM ao aumentar-se de 5% para 10% de resíduo incorporado de 19% de 10% para 20% e de 55% de 20% para 40% de resíduo.

Isto se deve ao fato de que ao aumentar-se a adição de resíduo de celulose, tem-se um aumento na porosidade do material, conforme verificado no ensaio de P_{apr} , e conseqüentemente uma diminuição na RM .

Quanto ao efeito da temperatura de queima, nota-se que o material tende a aumentar sua resistência à medida que se aumenta a temperatura.

Houve um acréscimo de 3% da temperatura de 850°C para 900°C, de 12% da temperatura de 900°C para 950°C e de 22% da temperatura de 950°C para 1000°C.

Este aumento da resistência mecânica à medida que se aumenta a temperatura de queima, significa que ocorreu uma melhor densificação do corpo-de-prova, confirmado através do aumento da D_{ap} na Figura 3, e uma melhor sinterabilidade do mesmo.

Ocorrendo a densificação, conseqüentemente ocorre uma diminuição da porosidade, verificado através da diminuição da P_{ap} na Figura 1.

Este resultado está coerente com o que diz a bibliografia existente, pois Callister Júnior (2002), diz que à medida que se aumenta a porosidade de um material, diminui-se a resistência mecânica do mesmo e vice-versa, pois os poros agem como fases de resistência nula e concentradores de tensões agindo como

defeitos para a iniciação da fratura.

Na variável retração linear, houve uma inversão da seqüência de significâncias como se pode observar na figura a seguir. A Figura 5 mostra que o efeito da granulometria teve uma variação de 18% entre as granulometrias de < 4,8 mm e < 0,6 mm.

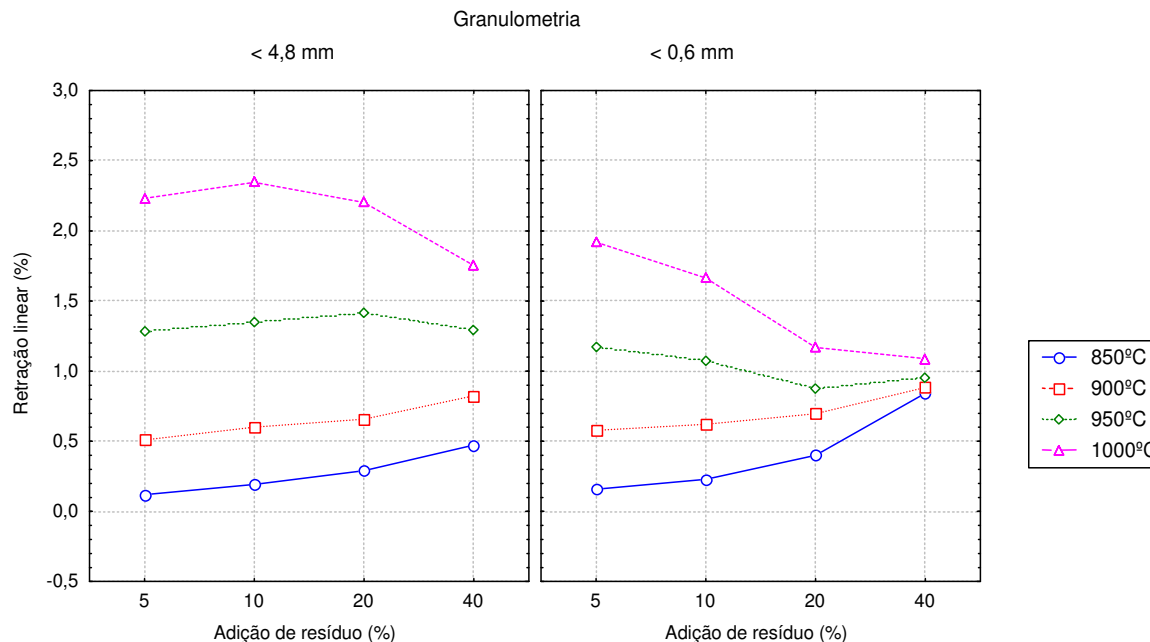


Figura 5: Efeito da granulometria na retração linear de queima.

Na Figura 5, nota-se que a média entre os resultados da granulometria e da adição de resíduo é pequena comparada ao fator temperatura de queima. Esta baixa significância, provavelmente ocorre devido à adição do resíduo orgânico, pois provoca duas fases distintas durante a queima do material.

A primeira decorrente da formação da fase líquida que faz com que resulte na diminuição do volume de poros e conseqüentemente provoca a retração da peça, e a segunda decorrente da formação de uma fase volátil (liberação de gás), onde o material orgânico (resíduo de celulose) tende a provocar durante a queima o aparecimento de mais porosidade, podendo provocar a expansão da peça (Collatto, 2008).

Estas duas fases acabam se contrapondo, provocando assim uma variação pouco significativa entre as diferentes adições.

Observa-se também que ocorre um aumento da retração da temperatura de 850°C para 900°C de 49%, da temperatura de 900°C para 950°C de 43% e da temperatura de 950°C para 1000°C de 34%.

Na Figura 6 pode-se observar que, em média, houve um decréscimo na perda de massa (PM) quando se diminui o diâmetro do grão.

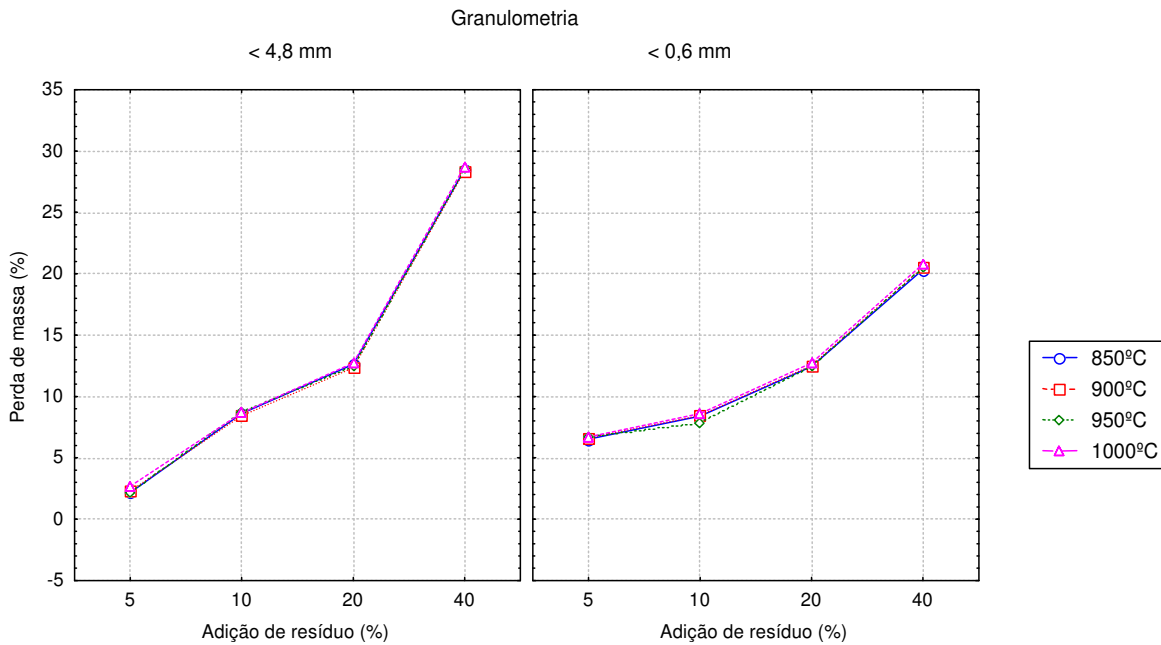


Figura 6: Efeito da granulometria na perda de massa.

A Figura 6 demonstra também um aumento substancial da perda de massa à medida que se aumenta a adição de resíduos de celulose, onde de 5 para 10% houve um aumento de 49%, de 10 para 20% de 29% e de 20 para 40% de 49%.

Quanto a temperatura de queima, observa-se que a média entre as temperaturas é praticamente a mesma. Como é possível observar, não houve uma significância grande neste efeito, pois a partir dos 850°C toda a matéria orgânica já foi eliminada, portanto o resíduo adicionado não ocasionará mudanças significativas quanto a temperatura de queima a partir de 850°C.

4. Conclusão

A partir dos resultados obtidos através da análise de variância pode-se concluir:

- Quanto a P_{apr} , AA e D_{apr} : Entre os efeitos isolados analisados (granulometria, adição de resíduo e temperatura de queima), o de maior significância no corpo de prova cerâmico foi a adição de resíduo, onde ocorre um aumento significativo da P_{apr} e da AA e uma diminuição da D_{apr} à medida que se adiciona mais resíduo na massa cerâmica.

- Quanto à resistência mecânica: Apesar de todos os efeitos isolados terem tido uma significância na análise, a adição de resíduo novamente se sobressaiu em relação aos outros dois efeitos, onde se verificou que à medida que se aumenta a adição de resíduo diminui a resistência mecânica do material.

- Quanto à retração linear de queima: Nesta variável dependente houve uma significância maior no efeito temperatura, onde se verifica que à medida que se aumenta a temperatura de queima, ocorre um crescimento na retração linear. A partir do gráfico obtido, se pode sugerir que a temperatura de queima

ideal seria entre 850 e 900°C, pois assim evitaria uma maior retração do material e conseqüentemente possíveis deformações no produto cerâmico.

- Quanto à perda de massa: O efeito de maior significância foi a da adição de resíduo, onde à medida que se aumentou a adição, ocorreu um aumento da perda de massa do material cerâmico.

Portanto, como se verificou através da análise de variância (ANOVA), o efeito de maior significância no produto cerâmico conformado por prensagem foi o da variação da adição de resíduo de celulose adicionado. Devido a esse resultado, se pode dispensar um processo de beneficiamento do resíduo que despenderia um custo desnecessário.

Referências

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). 2004. Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – *NBR 10004 – Resíduos Sólidos – Classificação*, 2004, 71 p.
- BARBA, A.; BÉLTRAN, V.; FELÍU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E. e SANZ, V. 2002. *Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas*. 2ª ed., Castellón, Instituto de Tecnología Cerámica – ITC, 291 p.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D. 2002. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed., Rio de Janeiro, LTC, 589 p.
- CAMPREGHER, N. 2005. *Estudo de Viabilidade da Incorporação do Lodo da Estação de Tratamento de Efluentes da Indústria de Papel, Celulose e Aparas em Material Cerâmico*. Florianópolis, SC. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 73 p.
- COLLATTO, D. 2008. *Utilização de Resíduo Proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes de Indústria de Papel como Matéria-prima na Fabricação de Cerâmica Vermelha*. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, 113 p.
- LÉBEIS, V. D. L. 2003. *Viabilidade do Uso do Resíduo da Fabricação do Papel em Argamassas*. Campinas, SP. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 99 p.
- MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. e FERREIRA, H. C. 2002. O Estado da Arte do Uso de Resíduos como Matérias-Primas Cerâmicas Alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **6**(2):303-313.
- PUREZA, J. C. C. 2004. *Utilização de Resíduos Industriais de Baixa Granulometria em Massas Cerâmicas de Argila Vermelha: Aspectos Tecnológicos e Ambientais*. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado em Engenharia. PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 133 p.
- SANTOS, P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo, SP. Ed. Blücher LTDA, vol. 1, 408 p.
- VICENZI, J. 1999. *Efeito da Adição de Chamota em uma Massa Cerâmica de Argila Vermelha*. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 121 p.

Submissão: 22/11/2007
Aceite: 08/01/2008